

PAT-NO: JP363238282A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63238282 A

TITLE: THIN LITHIUM NIOBATE FILM AND  
PRODUCTION THEREOF

PUBN-DATE: October 4, 1988

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

HIRANO, SHINICHI

KATO, KAZUMI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NEC CORP

HIRANO SHINICHI

COUNTRY

N/A

N/A

APPL-NO: JP62072862

APPL-DATE: March 25, 1987

INT-CL (IPC): C23C018/12, H01B003/00

US-CL-CURRENT: 427/376.3

ABSTRACT:

PURPOSE: To produce a dense thin lithium niobate film having high crystallinity by baking at a low temp. by preparing double alkoxide with ethoxy lithium and pentaethoxy niobium under specified conditions, partially hydrolyzing the alkoxide, coating a substrate with the resulting precursor and baking a formed film by heating.

CONSTITUTION: Ethoxy lithium and pentaethoxy niobium are mixed in 1:1 molar

ratio and dissolved in dehydrated and purified ethanol. This soln. is put in a dried nitrogen atmosphere and double alkoxide is prepd. by reduction and reaction for about 22hr. The alkoxide is partially hydrolyzed with water diluted with ethanol and stirring and reflux are continued to obtain a precursor of  $\text{LiNbO}_3$ . The amt. (mol.) of the water used is made equal to the amt. of the alkoxide. The precursor is then concd. to 0.22mol./l alkoxide concn. and a heat resistant substrate is dipped in the concd. precursor to form a coating film. This film is dried and baked by heating at  $\leq 350^\circ\text{C}$  to produce a dense thin film of crystallized  $\text{LiNbO}_3$  having a single phase. Many such thin films are laminated on the substrate by repeating the dipping, drying and baking.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-238282

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)10月4日

C 23 C 18/12  
H 01 B 3/007128-4K  
F-8623-5E

審査請求 有 発明の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 ニオブ酸リチウム薄膜およびその製造方法

⑰ 特 願 昭62-72862

⑱ 出 願 昭62(1987)3月25日

特許法第30条第1項適用 1986年10月4日 社団法人窯業協会電子材料部会主催の「第6回電子材料研究討論会」において文書をもって発表

⑲ 発 明 者 平 野 真 一 愛知県名古屋市東区矢田町2丁目66番地 名古屋大学矢田町宿舍123号室

⑳ 発 明 者 加 藤 一 実 愛知県愛知郡東郷町和合ヶ丘2丁目15番地3

㉑ 出 願 人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目33番1号

㉒ 出 願 人 平 野 真 一 愛知県名古屋市東区矢田町2丁目66番地 名古屋大学矢田町宿舍123号室

㉓ 代 理 人 弁理士 内 原 晋

## 明 細 書

## 発明の名称

ニオブ酸リチウム薄膜およびその製造方法

## 特許請求の範囲

(1) 組成式が $\text{LiNbO}_3$ であるところのニオブ酸リチウムを基板上に多層に積層せしめてなることを特徴とするニオブ酸リチウム薄膜。(2) エトキシリチウムとペンタエトキシニオブのモル比が1:1となるように脱水したエタノールに混合、溶解し、乾燥雰囲気下で還流を行い、複合アルコキシドを作成し、この複合アルコキシドを等モル量の水をエタノールに希釈した溶液で部分加水分解し、攪はん、還流を行って $\text{LiNbO}_3$ の前駆体を作成し、得られた $\text{LiNbO}_3$ の前駆体をアルコキシド濃度を0.22mol/lに濃縮し、該前駆体溶液を基板上に塗布して加熱焼成し、ついで前駆体溶液の塗布、加熱焼成繰り返し、当該基板上にニオブ酸リチウム薄膜を多層に積層せしめることを特徴とするニオブ酸リチウム薄膜の製造方法。

(3) ニオブ酸リチウム形成前駆体溶液の基板への塗布をディッピングを行うことを特徴とする特許請求の範囲第2項記載のニオブ酸リチウム薄膜製造方法。

(4) 加熱焼成を $350^\circ\text{C}$ 以下の温度で行うことを特徴とする特許請求の範囲第2項または第3項記載のニオブ酸リチウム薄膜製造方法。

## 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は高純度で組成が化学量論比に制御された低温で焼成できる、特に厚さが数100Åないし数 $\mu\text{m}$ のニオブ酸リチウム薄膜およびその製造方法に関するものである。

## (従来の技術)

ニオブ酸リチウムは圧電性、焦電性をもつためその単結晶はSAWデバイス、赤外線センサーとして応用されている。ニオブ酸リチウムは化学量論組成付近に固溶領域をもち、調和溶液組成は化学量論組成と異なるため、組成を制御した化学量論組成の均質なニオブ酸リチウム単結晶の育成は

困難であった。また、単結晶製造の際には、1000°C以上の高温が必要であるためその製造装置は大型なものとなっていた。そのためニオブ酸リチウムのち密で、不純物を含まない結晶性の焼結体の薄膜を作成し、焼結の際に分極する等の方法によって単結晶の代わりにSAWデバイスや赤外線センサーとして用いる試みがなされてきた。

その方法の一つとして、粉粒体状のニオブ酸リチウムを均一に分散させた溶液を基板上に塗布し焼結する方法があるが、ち密でクラックやピンホールのない膜を作成することは困難であり、焦電体、圧電体として望ましい厚さ数 $\mu\text{m}$ 以下の薄膜を製造することは、極めて困難であった。焼結を行うには1000°C以上の高温が必要のため基板の材料も限られ、製造装置も大型なものとなっていた。この他、ニオブ酸リチウム膜の製造方法として、スパッタリング法、真空蒸着法、気相反応法等が検討されているが、これらの方法においてはち密なものは得がたく、化学量論比の制

御が極めて困難であることにより優れたニオブ酸リチウム薄膜は得られていない。

(発明が解決しようとする問題点)

従来の粉末塗布の後焼結する方法、スパッタリング法ではいずれの方法においてもち密で不純物や第二相がなく化学量論比に組成を制御された結晶性の高いニオブ酸リチウム膜を製造することは不可能であった。また、焦電体、圧電体として必要な数100Å以上の膜厚を得るためには、スパッタリング法では膜の成長速度が遅くスパッタリングの時間がかかり過ぎ、逆に粉末塗布の後焼結する方法では圧電体、焦電体として望ましい数 $\mu\text{m}$ 以下の膜厚を得ることは困難であった。

また、ニオブ酸リチウム膜の製造には1000°C以上の高温を発生することのできる電気炉が必要であり、また基板の材質も限られたものしか使用できないといった問題点があった。

本発明の目的は、膜のち密さの問題、純度の問題、組成を制御する問題、膜厚の問題、熱処理に高温が必要とされるといった問題点を解決したニ

オブ酸リチウム薄膜とその製造方法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明は熱処理温度が350°C以下であることを特徴とする組成式が $\text{LiNbO}_3$ であるところのち密で結晶性の高いニオブ酸リチウム薄膜およびその製造方法である。本発明においてニオブ酸リチウム薄膜は以下の方法にて製造する。

出発原料としてリチウムのアルコキシドとニオブのアルコキシドを用いこれらのモル比が1:1となるように脱水、精製したアルコールに混合、溶解した。アルコールは常温で液体であれば良く、好ましくはエタノールを用いる。この溶液を22時間以上攪はん、還流しながら反応させることによって複合アルコキシドを生成させる。これらの操作は金属アルコキシドが空気中の水分で容易に加水分解するため、乾燥した窒素雰囲気中で行った。このように調整された溶液に複合金属アルコキシドが加水分解するのに必要なモル数以上の水を脱炭酸水の形で、好ましくは溶媒のアルコールにて

希釈した形で滴下する。この後、攪はん、還流を続け反応を完結させ、 $\text{LiNbO}_3$ の前駆体を得られる。得られた $\text{LiNbO}_3$ の前駆体を濃縮しこの溶液に耐熱性基板を浸漬し、一定速度で引き上げるることにより基板表面にコーティング膜を形成した。数分間乾燥させた後、酸素と水蒸気の混合気流中で加熱処理することによって結晶化したニオブ酸リチウム単相のち密な結晶性の高い薄膜を得ることができる。この後、浸漬、引き上げ、乾燥、加熱処理の工程を繰り返すことにより、所望の厚さのニオブ酸リチウム薄膜を得ることができる。

(作用)

本発明で出発原料として用いているリチウムとニオブのアルコキシドは蒸留等の方法によって精製することが可能なため高純度なセラミックス薄膜の原料を提供することができる。また、不純物を含まないため正確に金属元素のモル数が等しくなるように秤量することができる。このため、最終的な生成物であるニオブ酸リチウムのニオブと

リチウムのモル比を正確に1:1に制御することができる。

さらに、本発明によれば最終的にニオブ酸リチウムを得るのに必要な熱処理の温度を従来の方法のような1000°C以上の高温からもっと低温にすることが出来るため、簡便な加熱装置とガラス等の容器中でニオブ酸リチウム薄膜を製造することができる。また、基板の材料も通常のガラス等を用いることができる。さらには、本発明によって得られるニオブ酸リチウム薄膜はその組成を均一にすることができるため、不純物としての第二相が出来にくくなるだけでなく、ニオブとリチウムの各原子が均一に混じりあっているため結晶化しやすく結晶化度の高いニオブ酸リチウム薄膜が得られるため、ニオブ酸リチウム本来の性質が発揮され、現在応用として用いられることの多い焦電体、圧電体の性質が単結晶に近い優れたものとなる。

#### ニオブ酸リチウム前駆体の調製:

得られた複合アルコキシドをエタノールに希釈した脱炭酸水を滴下して加水分解を行った。さらに、攪はん、還流を24時間続け反応を完結させた。この後、エタノールを蒸発させ、ニオブ酸リチウムの前駆体を0.22mol/lに濃縮した。

ニオブ酸リチウム前駆体の基板への塗布および加熱処理:

得られたニオブ酸リチウムの前駆体の濃縮溶液にSi(100)基板を浸漬し一定の速度で引き上げ塗布を行い、乾燥させた。この後得られたニオブ酸リチウムの前駆体のコーティング膜を酸素と水蒸気の混合雰囲気中にて350°Cで加熱処理した。この浸漬、引き上げ、乾燥、加熱処理(350°C)の工程を20回繰り返して、ち密な結晶性のLiNbO<sub>3</sub>薄膜を合成することができた。1回の工程で得られる薄膜の膜厚は、ニオブ酸リチウムの前駆体の濃度が0.22mol/lの場合300Åであり、この工程を20回繰り返した結果得られた薄膜は0.6μmの膜厚であった。この得られた薄膜を粉末X線回折法により調べた結果

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。ただし、本発明の範囲は下記実施例により何等限定されるものではない。

#### 実施例

ニオブ及びリチウムの複合アルコキシド溶液の調製:

エトキシリチウム:LiOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>とペンタエトキシニオブ:Nb(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>とをLi:Nbの比が1:1となる如くそれぞれ秤取し、脱水、精製したエタノール中に混合、溶解した。この溶液を24時間攪はん、還流した。これらの操作は、エトキシリチウムとペンタエトキシニオブが空気中の水分により容易に加水分解されるため、乾燥した窒素雰囲気中で行った。得られた生成物は、<sup>1</sup>H-NMR及びIRのスペクトル変化から複合アルコキシドであることが分かった。

還流の時間により複合アルコキシドの溶液中での配位状態が変化していた。この溶液中の複合アルコキシドの配位状態がその後のニオブ酸リチウム作成のための熱処理の容易さを決定する。

LiNbO<sub>3</sub>単相であることが確認された。この他、基板として白金板、市販のカバーガラスを用いて同様の実験を行ったところ、Si(100)基板と全く同様にLiNbO<sub>3</sub>の薄膜を得ることができた。

第1図は実施例にて最終的に得られた薄膜の粉末X線回折図を示したものである。

第1図の図中において○印をつけたものはLiNbO<sub>3</sub>のピークを示すものである。

第2図は実施例にて最終的に得られた薄膜の電子顕微鏡写真を示したものである。

#### (発明の効果)

このように、本方法によれば結晶性のニオブ酸リチウム薄膜を従来の方法に比べて極めて低温にて製造することができる。

この発明はこのようにち密な結晶性のニオブ酸リチウム薄膜の低温焼成を可能にしたものでありニオブ酸リチウムを用いた圧電素子、焦電素子等の種々の応用にその活用が期待されるものである。

図面の簡単な説明